



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08283425 A**(43) Date of publication of application: **29.10.96**

(51) Int. Cl

**C08J 5/10**  
**C08K 3/22**  
**C08K 5/54**  
**C08L101/00**

(21) Application number: **08016523**(22) Date of filing: **01.02.96**(30) Priority: **14.02.95 JP 07 25185**(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**(72) Inventor: **HARAGUCHI KAZUTOSHI**  
**MURATA KAZUTAKA**

**(54) COMPONENT GRADIENT COMPOSITE OF  
 ORGANIC POLYMER AND METAL OXIDE AND  
 ITS PRODUCTION**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject component gradient composite favorable in terms of effectively manifesting such characteristics as to be seen in the case of high content of the metal oxide as a component, less apt to develop cracks, and having such good moldability as not to cause only the surface layer thereof when heated or after change in its properties with the lapse of time.

**CONSTITUTION:** This composite essentially comprises an organic polymer component and a metal oxide component A, having such component gradient structure that the content of the metal oxide component A in the composite lies continuously changed from the surface of the composite toward the depth, being 5-100wt.% and 0-50wt.% in the regions presenting higher content levels including the maximum and lower levels including the minimum, respectively, and the content ratio in these regions stands at  $\geq 1.5$ . This composite is obtained by the

following process: a homogeneous solution containing the organic polymer and a metal alkoxide is applied on an organic polymer or inorganic base material and held in an aerial atmosphere containing water and/or a polymerization catalyst for the metal alkoxide followed by drying and then heat treatment.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283425

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/10	CFH		C 0 8 J 5/10	CFH
C 0 8 K 3/22	KAE		C 0 8 K 3/22	KAE
5/54	KCD		5/54	KCD
C 0 8 L 101/00	L T B		C 0 8 L 101/00	L T B

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-16523

(22)出願日 平成8年(1996)2月1日

(31)優先権主張番号 特願平7-25185

(32)優先日 平7(1995)2月14日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 原口 和敏

千葉県千葉市稲毛区長沼原町317-1-4  
-901

(72)発明者 村田 一高

千葉県千葉市若葉区若松町751-10-4-  
101

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体及びその製造法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 金属酸化物の高含有率領域までの特性を効果的に発現しうるような良好な複合体であり、クラックが生じ難く、かつ加熱や経時変化により表層面だけの剥離が生じるようなことが無い良好な成形性を有する、有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【解決手段】 有機高分子成分と、金属酸化物成分Aの少なくとも2種の成分を含む有機高分子と金属酸化物との複合体であって、複合体の表面から深さ方向に、金属酸化物成分Aの複合体中での含有率が連続的に変化する成分傾斜構造を有し、且つ当該含有率が最も高い場所で5～100重量%、最も低い場所で0～50重量%であり、且つ高い所と低い所との含有率の比が1.5以上である。有機高分子と金属アルコキシドとの均質溶液を、有機高分子または無機の基材上に塗布したものを、水及び／又は金属アルコキシドの重合触媒を空気中に含ませた雰囲気下に保持した後、乾燥、熱処理を行う。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 有機高分子成分と、金属酸化物成分

(A) の少なくとも 2 種の成分を含む有機高分子と金属酸化物との複合体であって、複合体の表面から深さ方向に、金属酸化物成分 (A) の複合体中での含有率が連続的に変化する成分傾斜構造を有し、且つ当該含有率が最も高い場所で 5～100 重量%、最も低い場所で 0～50 重量%であり、且つ高い所と低い所との含有率の比が 1.5 以上であることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【請求項 2】 金属酸化物成分 (A) が、有機高分子成分の存在下で金属アルコキシドまたはその低縮合物の加水分解・重縮合により得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【請求項 3】 金属酸化物成分 (A) が、複合体の少なくとも 1 つの表面において、複合体全体での平均含有率を越えて存在していることを特徴とする請求項 1 および 2 記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【請求項 4】 金属酸化物成分 (A) が、複合体の少なくとも 1 つの表面において、複合体全体での平均含有率以下の比率で存在していることを特徴とする請求項 1 および 2 記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

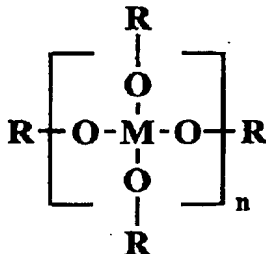
【請求項 5】 複合体の深さ方向において、金属酸化物成分 (A) の含有率が連続的に変化している厚み (d1) が、金属酸化物成分 (A) の最も高い含有率を示す厚み (d2) より大きいことを特徴とする請求項 1～4 記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【請求項 6】 複合体中の金属酸化物の大きさが、平均径 0.01～5 μm であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一つに記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【請求項 7】 複合体中の金属酸化物の大きさが、平均径 0.01～0.5 μm であることを特徴とする請求項 6 記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【請求項 8】 金属アルコキシドまたはその縮合物が一般式 1 で表されるものであることを特徴とする特許請求項 2～7 のいずれか一つに記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

## 【化 1】



(式中、M は珪素原子、R は  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 、m は 1～4 の

整数、n は 1～10 の整数を表わす。)

【請求項 9】 有機高分子成分が熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一つに記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【請求項 10】 有機高分子成分が熱可塑性樹脂であることを特徴とする特許請求項 1～8 のいずれか一つに記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体。

【請求項 11】 有機高分子と金属アルコキシドとそれらの共通溶媒からなる均質溶液を、有機高分子または無機の基材上に塗布したものを、水及び／又は金属アルコキシドの重合触媒を空気中に含ませた雰囲気下に保持した後、乾燥、熱処理を行うことを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体の製造方法。

【請求項 12】 水及び／又は金属アルコキシドの重合触媒を含ませた空気雰囲気に、更に有機溶媒を含ませることを特徴とする請求項 11 記載の有機高分子と金属酸化物との成分成分傾斜複合体の製造法。

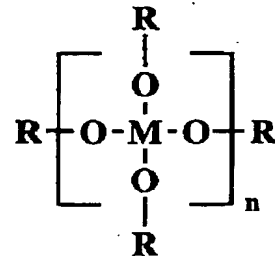
【請求項 13】 雰囲気中に含まれる有機溶媒が、均質溶液の調製に用いられる有機溶媒と異なるものであることを特徴とする請求項 12 記載の有機高分子と金属酸化物との成分成分傾斜複合体の製造法。

【請求項 14】 有機高分子と金属アルコキシドとそれらの共通溶媒からなる均質溶液中に、更に金属アルコキシドの重合触媒を含ませることを特徴とする請求項 11～13 のいずれか一つに記載の有機高分子と金属酸化物との成分成分傾斜複合体の製造法。

【請求項 15】 空気雰囲気中または均質溶液中に含まれる金属アルコキシドの重合触媒が、同種または異種の塩基性物質であることを特徴とする請求項 11～14 のいずれか一つに記載の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体の製造方法。

【請求項 16】 金属アルコキシドが一般式 1 で示されるシリコンアルコキシドまたはその低縮合物であることを特徴とする請求項 11～15 のいずれか一つに記載の有機高分子と金属酸化物との成分成分傾斜複合体の製造法。

## 【化 2】



(式中、M は珪素原子、R は  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 、m は 1～4 の整数、n は 1～10 の整数を表わす。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属アルコキシド



の加水分解・重縮合反応により得られる金属酸化物と有機高分子との複合体において、金属酸化物の含有率が複合体の厚み方向に傾斜的に異なる領域を有することを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体とその製造法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】有機高分子の性能を改質するために、これまで種々の方法が検討されており、複数の有機高分子をブレンドして新規な特性を持つ樹脂を調製したり、異種の補強材と複合化して目的とする特性を有する成形体を調製すること等が広く行われている。

【0003】例えば、有機高分子同士のブレンド複合化では、相溶性を示す有機高分子を探索して熔融混合等の方法で均質な複合体としたり、また非相溶性である有機高分子をマイクロ相分離構造を含む特定の分散構造を持つように、混合条件を工夫してブレンドすること等で、使用目的に応じた有機高分子の改質がなされてきた。

【0004】一方、強化材を有機高分子に混合・分散させることによる物性改質も広範囲に検討されている。具体的にはアラミド繊維、パルプ、ガラス繊維、炭素繊維等の有機または無機の繊維状物質や炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ等の粉末状無機材料等を有機高分子と混合することが広く行われている。

【0005】特に無機材料との混合による複合化は、無機材料の優れた耐熱性や機械的性質を生かせることから、容易な高性能改質手段として広く検討されてきている。しかし無機材料の場合、その熱不溶性、薬品不溶性、高比重、表面特性などの点での有機高分子材料との本質的な性質の違いから、分散状態をマイクロに制御することは簡単ではなく、もっぱら出来るだけ均質なバルク複合材料を得ることを目的として複合化されるのが一般的である。

【0006】即ち、改質効果を上げる為に、より小さい形状を持ち、且つマトリックス高分子との濡れ性の良いものを補強用無機材料として選択し、それらを所定量だけ、出来るだけ均質に分散することが複合化における重要な因子となっている。しかしこの場合でも、無機材料は微粒子状になる程、均質分散が困難となり、またエネルギー、コスト的にも高いものとなる問題がある。

【0007】従って、有機材料と微粒子状無機材料とから成る、マイクロ的に均質で、且つ分散構造が制御された、高性能の有機材料と無機材料との複合材を得るためには、上述のような単に微粒子状の無機材料を有機高分子と混合する方法では全く困難であり、新しい技術の開発が必要である。

【0008】本発明者らは、このような目的に対して有効な新規の有機材と無機材との複合材の開発研究を行ってきた。その一例として、例えば、金属アルコキシドから得られる金属酸化物と有機高分子とのマイクロハイブリッド複合材料がある。

【0009】該複合体は有機高分子マトリックス中に、*in-situ*で金属アルコキシドの加水分解・重縮合を行うことにより、ナノオーダーからミクロンオーダーの金属酸化物粒子が有機高分子中に濡れ性良く、均質に分散・複合化されたものであり、機械的性質を始めとして非常に優れた特性を有する有機材と無機材との複合材料である。

【0010】しかしながら、該複合体中の金属酸化物成分割合を過度に大きくしていくと、複合化する有機高分子と金属酸化物との本質的な特性の差により良好な複合材が得られなくなってくる。即ち、金属酸化物含有率が高いものではクラックが生じ易くなったり、脆くなったり、成形性が悪くなったり、また反り、歪等の変形を生じたりする。一方、金属酸化物含有率が微量のものは、所望の複合物性が得られなくなる。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、金属酸化物の高含有率領域までの特性を効果的に発現しうような良好な複合体を得ることであり、より具体的にはクラックが生じ難く、かつ加熱や経時変化により表層面だけの剥離が生じるようなことが無い良好な成形性を有する、有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体及びその製造法を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は有機高分子と金属酸化物からなる複合体において、広範囲な組成領域の優れた特性を有する複合体を得るべく鋭意研究に取り組み、本研究を完成するに至ったものである。

【0013】即ち、本発明は有機高分子成分と、金属酸化物成分(A)の少なくとも2種の成分を含む有機高分子と金属酸化物との複合体であって、複合体の表面から深さ方向に、金属酸化物成分(A)の複合体中での含有率が連続的に変化する、成分傾斜構造を有し、且つ当該含有率が最も高い場所で5~100重量%、最も低い場所で0~50重量%であり、且つ高い所と低い所の含有率の比が1.5以上であることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体である。

【0014】本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、詳しくは、その金属酸化物成分(A)が、有機高分子成分の存在下で金属アルコキシドまたはその低縮合物の加水分解・重縮合により得られたものであることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体である。

【0015】また本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、詳しくは、金属酸化物成分(A)が、複合体の少なくとも1つの表面において、複合体全体での平均含有率を越えて存在していることを特徴とするものである。

【0016】更に本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、金属酸化物成分(A)が、複合体の



少なくとも1つの表面において、複合体全体での平均含有率以下の比率で存在していることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体である。

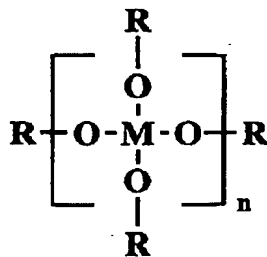
【0017】また本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、複合体の深さ方向において、金属酸化物成分(A)の含有率が連続的に変化している厚み(d1)が、金属酸化物成分(A)の最も高い含有率を示す厚み(d2)より大きいことを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体である。

【0018】更に、本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、複合体中の金属酸化物の大きさが、平均径0.01~5μmであることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体と、複合体中の金属酸化物の大きさが、平均径0.01~0.5μmであることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体を含むものである。

【0019】また本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、その金属酸化物成分が、有機高分子成分の存在下で金属アルコキシドまたはその低縮合物の加水分解・重縮合により得られたものであり、特にその金属アルコキシドまたはその縮合物が一般式1で表されるものであることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体である。

【0020】(一般式1)

【化3】



(式中、Mは珪素原子、RはC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>、mは1~4の整数、nは1~10の整数を表わす。)

【0021】また本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、有機高分子成分が熱硬化性樹脂であることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体である。

【0022】また本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、有機高分子成分が熱可塑性樹脂であることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体である。

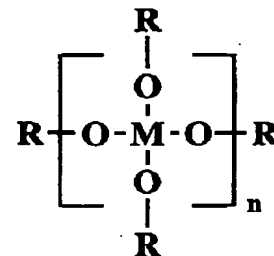
【0023】本発明は、有機高分子と金属アルコキシドとそれらの共通溶媒及び／又は金属アルコキシドの重合触媒からなる均質溶液を、有機高分子または無機の基材上に塗布したものを、水及び／又は金属アルコキシドの重合触媒及び／又は有機溶媒を空気中に含ませた雰囲気下に保持した後、乾燥、熱処理を行うことを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体の製造方法

を含むものである。

【0024】本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体の製造方法は、その金属酸化物成分が、有機高分子成分の存在下で金属アルコキシドまたはその低縮合物の加水分解・重縮合により、有機高分子成分中に均質に分散して得られたものであり、特に金属アルコキシドが一般式1で示されるシリコンアルコキシドまたはその低縮合物であることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体の製造法である。

【0025】(一般式1)

【化4】



(式中、Mは珪素原子、RはC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>、mは1~4の整数、nは1~10の整数を表わす。)

【0026】また本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体の製造方法は、特に雰囲気中及び／又は均質溶液に含まれる金属アルコキシドの重合触媒として、同種または異種の塩基性物質を用いることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体の製造方法を含むものである。

【0027】即ち、本発明は、少なくとも1種ずつの有機高分子と金属酸化物を含有する有機高分子と金属酸化物との複合体において、含有される金属酸化物成分が複合体の内部において異なる濃度で存在し、複合体の表面から深さ方向に、金属酸化物成分濃度が連続的に変化すること、

【0028】且つ複合体中の金属酸化物成分濃度が最も高い所で5~100重量%、最も低いところで0~50重量%であること、且つ高い所と低い所との含有率の比が1.5以上であることを特徴とする有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体に関するものであり、特に有機高分子存在下で金属アルコキシドまたはその低縮合物を重縮合して得られる金属酸化物と有機高分子からなる、有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体を中心としたものである。

【0029】当該有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体では、複合体の少なくとも1つの表面において、金属酸化物成分が複合体の平均金属酸化物濃度を越えて存在しているもの、または少なくとも1つの表面において金属酸化物成分が複合体の平均金属酸化物濃度以下であるものを含む。また当該有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、深さ方向において金属酸化物の最高含有率を有する厚みより金属酸化物濃度傾斜を有する厚

みが大きいものを含むものである。

【0030】また当該有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、複合体中に含有される金属酸化物の大きさが平均径 $0.01\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であるものを含む。また当該有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、その形態が塗膜や糸、フィルム、球状のものであるほかブロック等の各種形状の成形体であるものを含む。

【0031】本発明においては、金属酸化物が有機高分子中において深さ方向以外では均質性を保ちながら、深さ方向に連続的に変化している領域を有することを基本とする。従って、単に不規則な凝集や相分離により、不連続的に金属酸化物濃度の異なる領域を有するものや、塗装により形成される一定金属酸化物含有率を有する均一塗膜を基材の表面上に有するものなどとは異なる。

【0032】本発明に使用できる有機高分子としては、有機高分子存在下での金属アルコキシドの重縮合により、均質な有機高分子と金属酸化物との複合体をつくるのが可能なものであればよく、特に限定されないが、具体的には、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂やナイロン、ポリエステル、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂、またポリブタジエンやSBSのようなゴム系樹脂等を用いることが可能であり、特に熱硬化性樹脂、中でもエポキシ樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂が好ましい。

【0033】製造上の容易さからの観点では、金属アルコキシドやその縮合物またはそれらと溶媒等からなる均質溶液に溶解するか、または膨潤する有機高分子またはその前駆体樹脂であるものが望ましい。

【0034】本発明における金属アルコキシドとしては、一般式1に示されるシリコンアルコキシド及び／またはその縮合物が用いられる。その他の金属アルコキシド類としては、Ti、Al、Zr等の金属アルコキシドも可能であるが、Siのアルコキシド類、またはSiを主成分とする他金属アルコキシド類との混合物を用いると、加水分解・重縮合の反応速度が緩やかで濃度傾斜を制御する上で特に好ましい。

【0035】本発明における有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、金属酸化物成分(A)の複合体中の含有率(以下、単に金属酸化物含有率と言うことがある。)の最も高い部分が5~100重量%であり、最も低い部分では0~50重量%であるものが好ましい。

【0036】最も高い部分での金属酸化物含有率が5重量%未満では、複合化の効果が不十分であり、また最も低い部分での金属酸化物含有率が50重量%を越えるものは複合体が脆くなったり、クラック等の発生が生じ易くなったり、また複合体全体の厚みが非常に薄くなくてはならない等の制限が大きくなり、好ましくない。

【0037】また金属酸化物含有率の最も高い所と低い所との比は1.5以上、好ましくは2以上であることが

必要である。当該比が1.5未満では成分傾斜複合体としての効果が不十分である。また金属酸化物濃度が深さ方向に傾斜的に変化している厚み(d1)が、最も高い金属酸化物含有率を示す領域の厚み(d2)より大きい場合に傾斜複合体材としての効果がより明確である。

【0038】本発明における金属酸化物の大きさとしては、直径 $0.01\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である。特に金属酸化物の大きさが $0.01\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ で、用いる有機高分子が透明なものである場合は、本発明の複合体は透明~半透明の外観を有する。また金属酸化物の大きさが $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の場合は、半透明~不透明の外観を有する。

【0039】いずれにしても、金属アルコキシドまたはその縮合物を有機高分子存在下で重縮合させて得られる金属酸化物と有機高分子からなる成分傾斜複合体では、予め製造された金属酸化物粒子と有機高分子を混合分散させるのに比べて、金属酸化物粒子の粒径制御が極微小粒径まで容易である。

【0040】従来のシリカ等の補強添加用粒子としては、直径 $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度のもので均質分散の可能性またコスト的にみて、その限界となっている。さらに小さい微粒子を用いる場合は、有機高分子との密度差や微粒子の凝集により、均質な分散またはその制御が困難である場合が多い。

【0041】本発明においては、金属酸化物の平均粒径がナノメートルサイズのもので均質に含まれ、且つ分散構造制御された成分傾斜複合体を得ることができる。本発明における金属酸化物の大きさは、走差型電子顕微鏡等による測定では $0.01\mu\text{m}$ 以下の粒径をとらえるのが難しいことから $0.01\mu\text{m}$ の数値を付しているが、 $0.01\mu\text{m}$ より小さくてもなら差し支えない。しかし平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上では均質な成分傾斜複合体が得られ難くなる。

【0042】本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体を得る方法としては、最終的に得られる成分傾斜複合体がミクロ的に均質な分散を保ちながら、且つ複合体の深さ方向に連続的に金属酸化物濃度が変化する領域を有するものであれば良く、特に製造方法によって限定されないものである。

【0043】しかしながら、その具体的製造方法の一例を挙げれば、例えば、有機高分子成分及び金属アルコキシドまたはその縮合物、及び／又は水、及び／または触媒、及び／または有機溶媒を原料として用いて、金属アルコキシドの加水分解・重縮合、樹脂の硬化反応、及び／または溶媒キャストを行わせる際に、最終的に得られる複合体の深さ方向において不均一な金属アルコキシド類の加水分解・重縮合を生じるような操作を行うものである。

【0044】更に具体的には、上記原料の内、特定の原料成分(例えば、金属アルコキシドや塩基性触媒や水)



の濃度分布を深さ方向にもたせたり、一方向からの外部刺激（例えば加熱）を行うことにより、傾斜的な金属酸化物濃度分布を発現させることが可能である。

【0045】例えば、有機高分子と金属アルコキシドまたはその縮合物とそれらの共通溶媒及び／又は金属アルコキシドの重合触媒からなる均質溶液を基材上に塗布したものを、水及び／又は金属アルコキシドの重合触媒及び／又は有機溶媒を空気中に含ませてなる雰囲気下に保持した後、乾燥、熱処理を行うことで、塗膜中での金属酸化物濃度の傾斜を発現させることができる。

【0046】本発明において、雰囲気中または均質溶液中に含まれる金属アルコキシドの重合触媒としては同一または異種の酸または塩基性物質が用いられるが、特に各種アミン化合物やアンモニアのような塩基性物質を用いるのは傾斜複合体中の金属酸化物の微粒子化や成分傾斜制御において好ましい。

【0047】また本発明において雰囲気中に含まれる有機溶媒としては、有機高分子等からなる溶液と均質に混和するものが好ましく、また溶液中に既に含まれている有機溶媒とは異なる種類のものであるのが特に好ましい。

【0048】本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、塗膜や糸、フィルム、微粒子等の各種成形体や成形原料に用いることが可能である。また他の金属やガラス等の無機繊維及び／またはセルロースやアラミド等有機繊維及び／またはそれらの粉末を含んだ系にて調製することも可能である。

【0049】本発明の有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体では、例えば複合体全体の金属酸化物の平均濃度が非常に低いにもかかわらず、少なくとも1つの表面部に5～100重量%と高い金属酸化物濃度を有しており、且つその表面部から内部にかけて傾斜的にその濃度が漸減している分散状態の構造を有するものが可能である。

【0050】従って、この場合は表面部のみは金属酸化物濃度がより高いことによる特性、例えば、高硬度や優れた耐溶剤性、耐熱性を有するが、その層は表面からの一定厚みに限定されるため、例えばクラック等による劣化因子が見られず、且つ内部にかけて成分傾斜的になっているために、加熱や経時変化により表層面だけの剥離が生じるようなことが無く、安定した複合材特性を発現することができる。逆に、内部の金属酸化物濃度が表面部より高いものや、より複雑に多層濃度分布を示すものも可能である。

【0051】

【実施例】次いで本発明を実施例によって更に説明する。尚、例中の%は特に断りの無い限り重量基準である。

【0052】（実施例1）アクリル樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製：アクリディック A-405）3

0g（樹脂分57%；キシレン、ブタノール溶液）、メラミン樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製：スーパーベッカミン G-821）6.5g（樹脂分60%；イソブチル溶液）、エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製：エピクロン 1050）2.5g、テトラメトキシシラン（以下、TMOSと呼ぶ。：東京化成工業社製 特級試薬）10g、及び脱水テトラヒドロフラン（THF；関東化学株式会社製 特級試薬）20gからなる均質溶液を

10 【0053】基材（ナイロン-66板）上に滴下し、0.09モル/lのアンモニア濃度の飽和水蒸気雰囲気下で約5時間放置した後、更に、28℃、50%に約1日間放置した。80℃で2時間、更に150℃で1時間熱処理を行いアクリル樹脂／シリカ系からなる塗膜（約40ミクロン厚）を得た。

【0054】電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて、塗膜の断面のSiの分布を表面からスキャンした結果を図1に示す。図1の結果より、表面側に強いSiの分布が見られ、且つ約40ミクロンの深さ方向に渡って連続的にSi濃度が変化していることが認められる。

【0055】また、かかる深さ方向のSi濃度分布は、同じ塗膜の異なる数カ所の位置で測定しても同じ分布を示すことより、深さ方向と直角の方向には均質なSi濃度を保持していることがわかった。以上の結果より、得られた塗膜は、塗膜全体の平均金属酸化物濃度より高い濃度のシリカ含有層を表面部に持ち、深さ方向と直角方向には均質で、且つ深さ方向には連続的な濃度変化を有する複合体（塗膜）であることが確認された。ここで、

30 【0056】濃度傾斜領域の厚み＝約23μm、濃度傾斜領域厚み／全体厚み＝0.54

濃度傾斜領域厚み／最大濃度領域厚み＝約9

最大金属酸化物濃度／最低金属酸化物濃度＝28重量%／3.5重量%＝7.3であった。

【0057】この成分傾斜複合体は薄い白濁を呈しており、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて塗膜断面の観測を行ったところ、直径0.2～0.4μmの大きさのシリカ微粒子が観測された。シリカ粒子の分布の状態は均質であるが、塗膜表面付近で高く分布し、塗膜内部に行くにつれて低下していた。

40 【0058】尚、EPMAは島津製作所株式会社製のEPM-810型を用いて、出力15kV-50nA、分解能1～1.5ミクロン、10ミクロン／分のスキャン速度、検出はSiのKα線（7.126オングストローム）で行った。また、SEMは、日立製作所株式会社製のS-800型のオームストロングSEMを用い、約3nmのプラチナをスパッタリングした試料で観測を行った。

50 【0059】（実施例2）実施例1の製造条件において、THF20gのかわりにメタノール20gを用い、



更に均質溶液のキャストをアンモニア水の飽和水蒸気中で行う代わりに、25℃、50%の雰囲気下で行った場合について検討した。透明性に優れた塗膜が得られた。EPMA測定の結果を図2に示す。基盤側に高い金属酸化物濃度を有する成分傾斜複合体となっているのがわかる。

【0060】濃度傾斜領域の厚み=40μm、濃度傾斜領域厚み/全体厚み=0.7

濃度傾斜領域厚み/最大濃度領域厚み=10

最大金属酸化物濃度/最低金属酸化物濃度=11.5重量%/4.5重量%=2.5であった。

【0061】成分傾斜複合体は透明で、SEM観測では直径約0.04~0.1μmの微粒子がミクロな範囲で均質に分散しているのが観測された。

【0062】(比較例1)実施例1の均質溶液に5gの蒸留水を添加して得られる均質溶液を用いて、実施例1と同様な手法でサンプルを作成し検討を行った。EPMA測定の結果を図3に示す。シリカ濃度に傾斜は見られなく、均質に分布しているのが判る。

【0063】濃度傾斜領域の厚み=0μm、最大金属酸化物濃度/最低金属酸化物濃度=12重量%/11重量%=1.1

複合体は透明で、SEM観測では直径0.06~0.15μmの微粒子が均質に分散しているのが確認された。

【0064】(比較例2)実施例1におけるアンモニア水のアンモニア濃度を0.5モル/lとした場合について、実施例1と同様な方法でサンプルを調製し検討を行った。EPMA測定の結果を図4に示す。シリカ濃度に傾斜は見られなく、均質に分布しているのが判る。

【0065】濃度傾斜領域の厚み=0μm、最大金属酸化物濃度/最低金属酸化物濃度=13.5重量%/12.5重量%=1.1で複合体は透明体であった。

【0066】(実施例3)実施例1と同じ均質溶液をナイロン66板上に滴下し、0.06モル/lのアンモニア水とメタノールの10:3(重量比)混合溶液の飽和水蒸気雰囲気下で22℃で約10時間放置した後、実施例1と同様な処理を行いアクリル樹脂/シリカ系からなる塗膜(約75ミクロン厚)を得た。EPMA測定の結果を図5に示す。塗膜表面側に極めて高いシリカ濃度を有する傾斜複合体が得られているのが判る。

【0067】濃度傾斜領域厚み=40μm、濃度傾斜領域厚み/全体厚み=0.53

濃度傾斜領域厚み/最大濃度領域厚み=13.3

最大金属酸化物濃度/最低金属酸化物濃度=30重量%/3重量%=10

傾斜複合体は白濁を呈しており、SEM観測では直径約0.3~2μmの粒子がミクロな範囲で均質に分散しているのが観測された。

【0068】(実施例4)実施例1と同じ均質溶液に更

に0.06gのトリエチルアミン(東京化成工業株式会社製、特級試薬)を添加して得られる均質溶液を用いて、実施例3と同様な条件で溶媒キャストと熱処理を行いアクリル樹脂/シリカ系からなる塗膜(約120ミクロン厚)を得た。EPMA測定の結果を図6に示す。塗膜表面側に高いシリカ濃度を有する傾斜複合体となっているのが判る。

【0069】濃度傾斜領域厚み=70μm、濃度傾斜領域厚み/全体厚み=0.58

濃度傾斜領域厚み/最大濃度領域厚み=17.5

最大金属酸化物濃度/最低金属酸化物濃度=40重量%/7.5重量%=5.3

【0070】実施例3の複合体に比べて、金属酸化物の濃度傾斜がなだらかになっている。傾斜複合体は薄い白濁を呈しており、SEM観測では直径約60~200nmの微粒子がミクロな範囲で均質に分散しているのが観測された。実施例3の複合体に比べて、粒径の小さな分散粒子が得られた。

【0071】(実施例5)ビスフェノール型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製:エピクロン 850)10gと脂肪族ポリアミン系エポキシ硬化剤(大日本インキ化学工業株式会社製:エピクロン B-053)2gとTHF 5gの混合溶液を室温で26時間混合攪拌させた後、5gのTMOSを均質に混合した。得られた均質ゾル溶液を基板に塗布し、室温(18℃、40%)で溶媒キャストし、80℃で5時間、150℃で3時間熱処理を行いエポキシ樹脂とシリカとの複合体を得た。EPMA測定の結果を図7に示す。塗膜表面の約50μm内部にシリカ濃度が最大となる形態の傾斜複合体となっているのが判る。

【0072】濃度傾斜領域厚み=170μm、濃度傾斜領域厚み/全体厚み=0.7、濃度傾斜領域厚み/最大濃度領域厚み=8.5、最大金属酸化物濃度/最低金属酸化物濃度=26.5重量%/10.0重量%=2.65であった。傾斜複合体は均質透明であり、SEM観測では直径約30~200nmの微粒子がミクロな範囲で均質に分散しているのが観測された。

【0073】(実施例6)アルキド樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製:ベッコゾール 1343)15gとブチル化メラミン樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製:スーパーベッカミン G-821-60)5gとエタノール 10gとTMOS 5gの混合溶液を攪拌し、均質ゾル溶液を得た。得られた均質ゾル溶液を基板に塗布し、0.4モル/lのアンモニア水の雰囲気下(30℃)で溶媒キャストをした後、80℃で5時間、150℃で1時間熱処理を行いアルキド樹脂とシリカとの複合体を得た。EPMA測定の結果を図8に示す。塗膜表面部にシリカ濃度が最大となる形態の傾斜複合体となっているのが判る。傾斜は膜厚(約120μm)全体に渡って形成されており、乳白濁化していた。



【0074】濃度傾斜領域厚み=120 $\mu$ m、濃度傾斜領域厚み/全体厚み=1、濃度傾斜領域厚み/最大濃度領域厚み=120以上、最大金属酸化物濃度/最低金属酸化物濃度=62重量%/14重量%=4.4であった。

#### 【0075】

【発明の効果】本発明により得られる有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体は、有機高分子中に種々の大きさ( $\mu$ mオーダーから約10nmまで)の金属酸化物を極めて均質に分散させ、且つ当該複合体の厚み方向に

金属酸化物の含有濃度が分布を持つように分散されているため、例えば、表面部もしくは内部に、複合体全体での金属酸化物の平均濃度よりも高い(低い)金属酸化物濃度を有する部分を有する複合体の製造が可能で、高

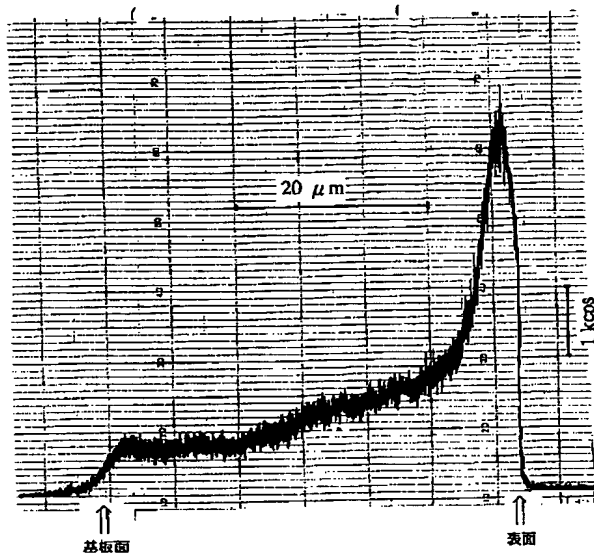
(もしくは低)金属酸化物濃度を含有する有機高分子複合体特有の物性を有し、且つ金属酸化物濃度が傾斜的に

変化していることにより、一般の塗膜のように加熱や経時変化により表層面と内部の剥離が生じるようなことがない、安定な複合材を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体(塗膜)の厚み方向の電子線マイクロアナライザー(E PMA)によるS i分布測定結果を示\*

【図1】



\*す図である。

【図2】実施例2で得られた有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体(塗膜)の厚み方向のE PMAによるS i分布測定結果を示す図である。

【図3】比較例1で得られた有機高分子と金属酸化物との複合体(塗膜)の厚み方向のE PMAによるS i分布測定結果を示す図である。

【図4】比較例2で得られた有機高分子と金属酸化物との複合体(塗膜)の厚み方向のE PMAによるS i分布測定結果を示す図である。

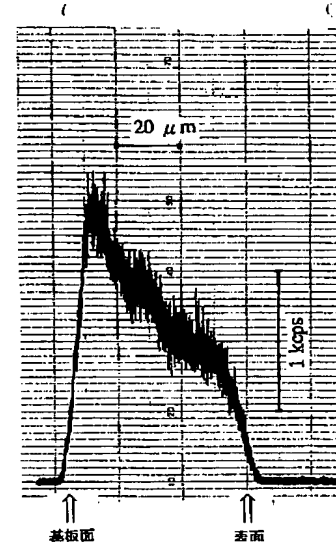
【図5】実施例3で得られた有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体(塗膜)の厚み方向のE PMAによるS i分布測定結果を示す図である。

【図6】実施例4で得られた有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体(塗膜)の厚み方向のE PMAによるS i分布測定結果を示す図である。

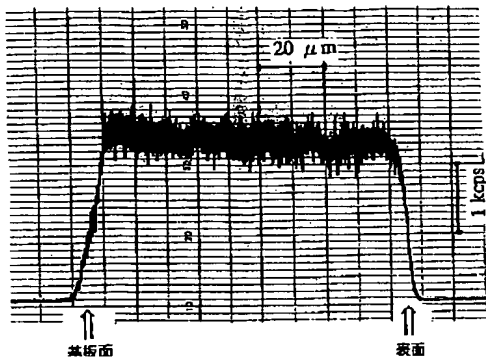
【図7】実施例5で得られた有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体(塗膜)の厚み方向のE PMAによるS i分布測定結果を示す図である。

【図8】実施例6で得られた有機高分子と金属酸化物との成分傾斜複合体(塗膜)の厚み方向のE PMAによるS i分布測定結果を示す図である。

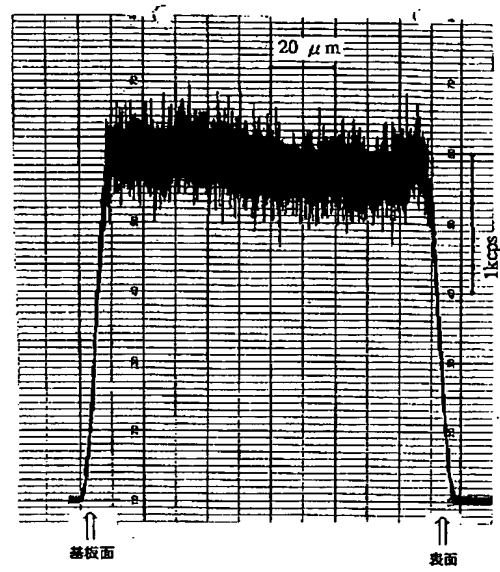
【図2】



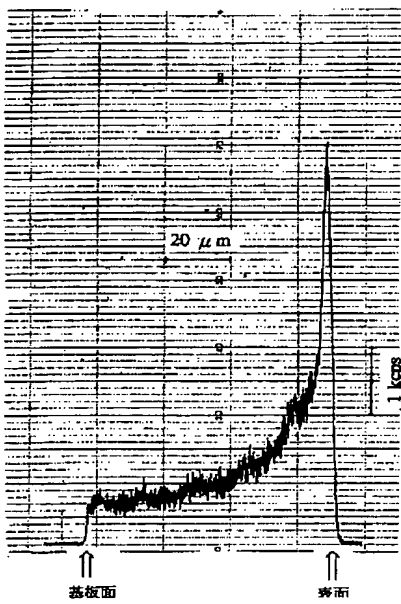
【図3】



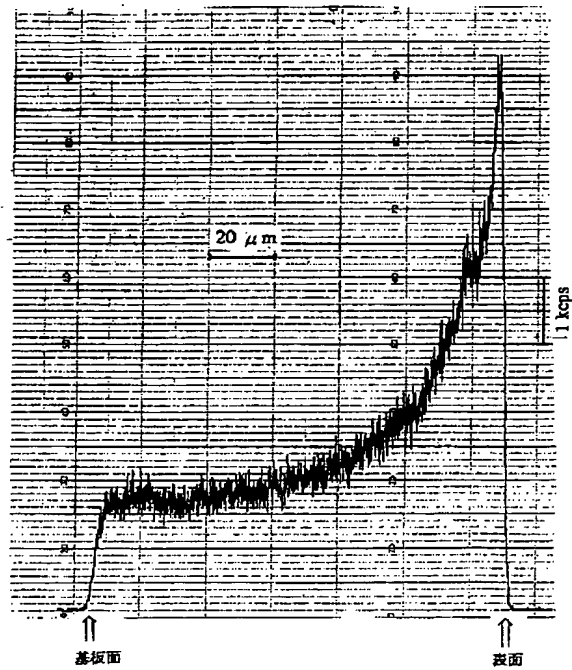
【図4】



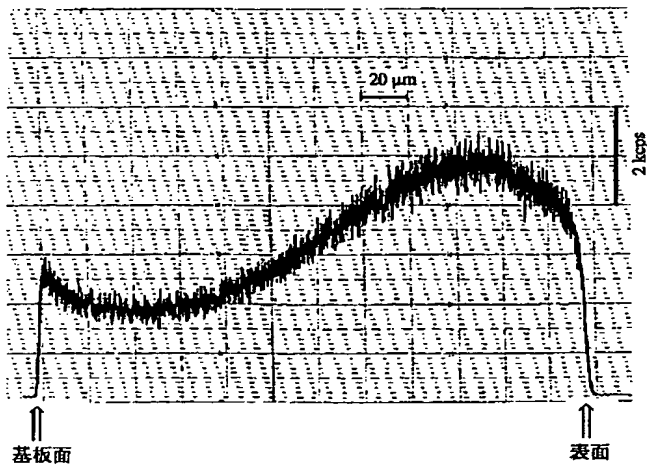
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

